

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-173193

(43)Date of publication of application : 13.07.1993

(51)Int.Cl.

G02F 1/167
G09F 9/37

(21)Application number : 03-342810

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1991

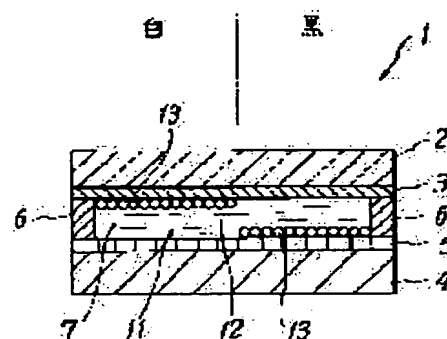
(72)Inventor : YOSHIHARA TOSHIO
BABA ATSUSHI

(54) DISPERSED SYSTEM FOR ELECTROPHORETIC DISPLAY AND ELECTROPHORETIC DISPLAY ELEMENT USING THE DISPERSED SYSTEM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the dispersed system for an electrophoretic display by which coagulation of electrophoretic particles, adhesion to an electrode plate, sedimentation, etc., are prevented, and the electrophoretic display element having an excellent memory property and high reliability, which uses such a dispersed system.

CONSTITUTION: By forming a graft chain on the surface of electrophoretic particles 13 and modifying the surface, a dispersed system for an electrophoretic display, by which coagulation and sedimentation of the electrophoretic particles 13 in a dispersion medium, adhesion to an electrode plate, etc., are prevented is formed, and such a dispersed system 11 is enclosed into a space formed by arranging opposingly a pair of electrode plates in which at least one of them is transparent at a prescribed interval, and by applying a control voltage between the electrode plates by a control means, a display operation is executed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-173193

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|-----|--------|
| G 0 2 F 1/167 | | 8807-2K | | |
| G 0 9 F 9/37 | 3 1 1 A | 6447-5G | | |

審査請求 未請求 請求項の数7(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-342810

(22)出願日 平成3年(1991)12月25日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 ▲吉▼原 俊夫

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 馬場 淳

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

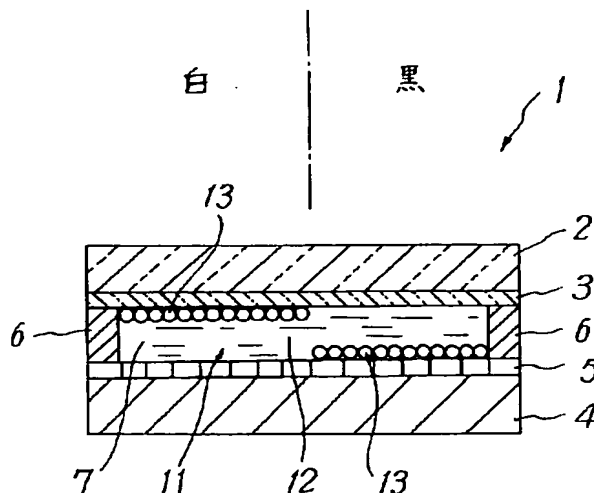
(74)代理人 弁理士 石川 泰男 (外2名)

(54)【発明の名称】 電気泳動表示用の分散系およびその分散系を用いた電気泳動表示素子

(57)【要約】

【目的】 電気泳動粒子の凝集、電極板への付着、沈降等が防止された電気泳動表示用の分散系と、このような分散系を用いたメモリー性に優れ信頼性の高い電気泳動表示素子を提供する。

【構成】 電気泳動粒子の表面にグラフト鎖を形成して表面改質することにより、分散媒中での電気泳動粒子の凝集、沈降、電極板への付着等が防止された電気泳動表示用の分散系とし、このような分散系を少なくとも一方が透明な一組の電極板を所定の間隔を設けて対向配置して形成した空間に封入し、制御手段により電極板間に制御用電圧を印加することにより表示動作を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面にポリマーのグラフト鎖が形成された電気泳動粒子と、分散媒とからなることを特徴とする電気泳動表示用の分散系。

【請求項 2】 前記グラフト鎖は前記電気泳動粒子の表面に官能基を導入し、この官能基にポリマーをグラフト反応させることにより形成されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の電気泳動表示用の分散系。

【請求項 3】 前記官能基は末端反応型カップリング剤を用いて前記電気泳動粒子の表面に導入したものであり、前記ポリマーは前記官能基と容易に結合する末端反応型の変性ポリマーであることを特徴とする請求項 2 に記載の電気泳動表示用の分散系。

【請求項 4】 前記末端反応型カップリング剤は末端エポキシ変性のシランカップリング剤であり、前記変性ポリマーはアミノ変性ポリマーであることを特徴とする請求項 3 に記載の電気泳動表示用の分散系。

【請求項 5】 前記電気泳動粒子は表面に水酸基を有する無機粉体であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電気泳動表示用の分散系。

【請求項 6】 前記分散媒は染料で着色された有機溶媒であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の電気泳動表示用の分散系。

【請求項 7】 少なくとも一方が透明な一組の電極板を所定の間隔を設けて対向配置して形成した空間に請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の電気泳動表示用の分散系を封入するとともに、前記電極板間に制御用電圧を印加して前記分散系内の電気泳動粒子の分布状態を変えるための制御手段を設けた構成であることを特徴とする電気泳動表示素子。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、電気泳動粒子を利用した表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、少なくとも一方の電極板が透明である対向配置された一組の電極板の間に、電気泳動粒子を着色分散媒に分散させてなる分散系を封入し、電極板間に電圧を印加することにより電気泳動粒子を透明電極板側へ移動させて、電気泳動粒子と分散媒とのコントラストを透明電極板側から認識させる電気泳動表示素子が開発されている。

【0003】 従来の電気泳動表示素子では、分散媒中に分散している電気泳動粒子が電極板に付着したり、あるいは、電気泳動粒子が互いに凝集し、または電気泳動粒子と分散媒との比重の差により時間の経過とともに電気泳動粒子が徐々に沈降したり、あるいは、電気泳動粒子の帯電が不十分で印加電圧に対して十分応答できないという現象が生じていた。このため、信頼性が高く耐久性のある電気泳動表示素子は実現していなかった。

【0004】 このような欠点を解決するために、電気泳動粒子を樹脂で被覆することにより電気泳動粒子と分散媒との比重を実質上等しくすることが提案されている

(特開昭 48-31097 号公報)。また、電気泳動粒子としての二酸化チタン微粒子をシリコン樹脂で被覆することにより、電気泳動粒子に大きな自然発生帯電量を付与することが提案されている(特開平 2-189525 号公報)。さらに、電気泳動粒子をチタネート系のカップリング剤とソルビタン脂肪酸エステルで処理することが提案されている(特開平 2-284128 号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の樹脂で被覆された電気泳動粒子は、確かに比重が分散媒と実質上等しくなり、分散媒中での電気泳動粒子の沈降等は防止されるが、電気泳動粒子を被覆している樹脂が分散媒中の染料等により汚染され易く、電気泳動粒子と分散媒とのコントラストが低下してしまうという問題がある。さらに、加熱溶融樹脂中に電気泳動粒子を分散させ、冷却硬化後に電気泳動表示素子に適した所定の大きさに微粉砕することが困難であるという問題もある。

【0006】 また、上記のシリコン樹脂で被覆された二酸化チタン微粒子を電気泳動粒子として使用する場合は、低消費電力で大型化の容易な電気泳動表示素子が可能となるが、シリコン樹脂が分散媒中の染料等により汚染され易く、経時的に電気泳動粒子と分散媒とのコントラストが低下してしまうという問題がある。

【0007】 さらに、上記のチタネート系のカップリング剤とソルビタン脂肪酸エステルで処理された電気泳動粒子は、表面に有機単分子膜が形成され、これにより有機分散媒との親和性が向上し、電極板への付着や粒子相互の凝集による沈降は防止されるが、電気泳動粒子の比重そのものは変わらない。したがって、比重の大きい無機粒子を電気泳動粒子として使用する場合には、一般に毒性が大きく、高価な比重の大きい分散媒を用いないと粒子の単独沈降が発生するという問題がある。

【0008】 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、電気泳動粒子の凝集、沈降、電極板への付着等が防止された電気泳動表示用の分散系と、このような分散系を用いたメモリー性に優れ信頼性の高い電気泳動表示素子を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 このような目的を達成するために、本発明の電気泳動表示用の分散系は表面にポリマーのグラフト鎖が形成された電気泳動粒子と、分散媒とからなるような構成とした。

【0010】 また、本発明の電気泳動表示素子は、少なくとも一方が透明な一組の電極板を所定の間隔を設けて対向配置して形成した空間に上記の分散系を封入するとともに、前記電極板間に制御用電圧を印加して前記分散

系内の電気泳動粒子の分布状態を変えるための制御手段を設けたような構成とした。

【0011】

【作用】電気泳動粒子は表面にポリマーのグラフト鎖が形成されて表面改質され、分散媒中での電気泳動粒子の凝集、沈降、電極板への付着（固着）等が防止された電気泳動表示用の分散系が得られ、このような分散系が少なくとも一方が透明な一組の電極板を所定の間隔を設けて対向配置して形成した空間に封入され、制御手段により電極板間に制御用電圧が印加されることにより表示動作が行われる。

【0012】

【実施例】以下、本発明の一実施例について図面を参照しながら説明する。図1は本発明の電気泳動表示素子の構成を示す概略断面図である。図1において、電気泳動表示素子1は、表面に透明電極3が設けられた透明基板2と、表面に複数の分割電極5が設けられた基板4とを、透明電極3と分割電極5とが対向するように配置し、この両電極間の周縁部分にスペーサ6を介在させることにより密封空間7を形成し、この密封空間7に電気泳動表示用の分散系11を封入したものである。そして、複数の分割電極5のうちの所望の電極に制御用電圧を付加して透明電極3と分割電極5との間に電界を形成し分散系11内の電気泳動粒子の分布状態を変えるための制御手段（図示せず）が配設されている。また、分散系11は、着色分散媒12と、この着色分散媒12中に分散されている電気泳動粒子13とからなっている。

【0013】図示例では、中央より左側の分割電極に正の制御用電圧が付加され、この領域では電気泳動粒子13（この場合、正に帯電しているものとする）が透明電極3へ泳動して、透明基板2、透明電極3を介して電気泳動粒子13の色（例えば白色）が認識される。また、中央より右側の分割電極には負の制御用電圧が付加され、この領域では電気泳動粒子13が分割電極3へ泳動して、透明基板2、透明電極3側からは着色分散媒12の色（例えば黒色）のみが認識される。

【0014】透明基板2としては、ガラス基板、透明樹脂基板（フィルム状のものも含まれる）等の公知の材料を用いることができる。また、透明電極3は、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化スズ（SnO₂）、酸化インジウム、ヨウ化銅の薄膜や金、クロムなどの金属蒸着膜等により形成することができる。

【0015】一方、基板4は特に限定はない。また、この基板4表面に形成される分割電極5の形状、寸法等は、電気泳動表示素子の使用目的等に応じて適宜決定することができる。

【0016】このような電気泳動表示素子に用いる分散系11を構成する着色分散媒12は、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、n-ブタノール、塩化エチレン、塩化メチレン、三塩化フッ化

メタン、三塩化三フッ化エタン、四塩化炭素、四塩化二フッ化エタン、オレイン酸、シリコン油、オリーブ油、やし油、ひまし油、流動パラフィン、アルコール系溶媒、エステル類、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素等の有機溶媒、あるいはこれらの任意の混合物からなる有機溶媒を染料で着色したものが用いられる。

【0017】本発明で用いられる電気泳動粒子13は、表面にポリマーのグラフト鎖が形成された電気泳動粒子である。電気泳動粒子としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、鉛白、黄鉛、硫化カドミウム、黒鉛、カーボンブラック等の表面に水酸基を有する無機粉体が好ましく用いられる。このような無機粉体の大きさは、0.2～2.0μm程度が好ましい。

【0018】そして、このような電気泳動粒子の表面へのポリマーのグラフト鎖形成は、電気泳動粒子の表面に官能基を導入し、この官能基にポリマーをグラフト反応させることにより行われる。導入される官能基としては、後にグラフト重合されるポリマーとの適性を考慮して決定することができ、例えば下記の官能基を挙げることができる。

【0019】

【化1】



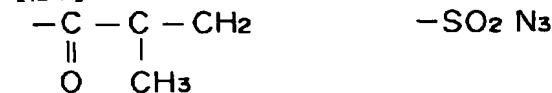
【0020】

【化2】



【0021】

【化3】



このような官能基を電気泳動粒子の表面に導入するには、官能基を末端に備えた末端反応型カップリング剤により電気泳動粒子を処理することが好ましい。また、電気泳動粒子の表面に導入された官能基と容易に反応してグラフト鎖を形成するためのポリマーは、末端反応型の変性ポリマーであることが好ましい。この場合、末端反応型カップリング剤は電気泳動粒子に対して0.5～10重量%添加することが好ましい。また、変性ポリマーは溶剤を用いない場合、電気泳動粒子に対して大過剰に添加することが好ましく、例えば500～1000重量%添加することができる。

【0022】例えば、官能基としてエポキシ基を導入する場合、電気泳動粒子と末端エポキシ変性のシランカップリング剤とを有機溶媒中で反応させて、電気泳動粒子表面の水酸基存在部位にエポキシ基を導入することができる。そして、有機溶媒とシランカップリング剤とを取

り除いた後、エポキシ基との反応性が高いアミノ基を両末端に有するアミノ変性ポリマーを添加して反応させることによりポリマーのグラフト鎖が形成される。末端エポキシ変性のシランカップリング剤としては、例えばγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を使用することができる。また、アミノ変性ポリマーとしては、例えばアミノ変性ポリシロキサン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミンなどの他、アミノ基を有する各種マクロモノマーを使用することができる。尚、上記の有機溶媒として分散系を構成する分散媒と同一の溶媒を用いることにより、ポリマーのグラフト鎖形成と、分散系の調製とを一連の連続操作とすることができるので便利である。

【0023】上述のように、電気泳動粒子13は、表面にポリマーのグラフト鎖が形成されたものでため、電気泳動粒子13の表面に位置する水酸基がブロックされて電気泳動粒子13の親油性が向上し、分散媒中での電気泳動粒子13の凝集および電極への付着が防止されるとともに、電気泳動粒子13の見掛けの比重が低下して分散媒中での電気泳動粒子13の沈降が防止される。

【0024】次に、実験例を示して本発明を更に詳細に説明する。

(実験例1) 冷却管を取付けた100mlのなす型フラスコに、十分に乾燥させた電気泳動粒子(二酸化チタン)3gと、脱水洗浄したトルエン50mlと、エポキシ変性カップリング剤(γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)0.3gとを添加し、120℃に加熱して十分に分散処理を行いながら9時間反応を行った。反応終了後、放冷してフラスコの内容物を冷却し、その後、トルエンを取り除いた。

【0025】次に、十分に乾燥させたポリマー(末端アミノ変性ポリシロキサン)30ml(二酸化チタンに対して1000重量%、但し、二酸化チタンと実際に反応しているポリマーは二酸化チタンに対して80重量%程度)を上記のなす型フラスコ内に添加し、70℃に加熱

(分散系の組成)

| | |
|---------------------|---------|
| 電気泳動粒子 | 1 重量部 |
| 分散媒(トルエン) | 3.4 重量部 |
| 染料(青色染料DH-C2(ICI製)) | 0.04重量部 |
| 界面活性剤(ポリカルボン酸誘導体) | 0.2 重量部 |

そして、上記の分散系を図1に示されるような電気泳動表示素子の密封空間に封入して電気泳動表示素子とした。この電気泳動表示素子の透明電極と分割電極間に30Vの電圧を印加して表示性を比較した。さらに、14日間経過後に同じように表示性を比較した。

【0030】その結果、電気泳動粒子(本発明)を用いた電気泳動表示素子では、メモリー性に著しい向上が見られ、電気泳動粒子の沈降、電極への付着は防止され表

して2時間反応を行った。以上の反応によりポリマー(ポリシロキサン)のグラフト鎖が形成された電気泳動粒子(本発明)を得た。

【0026】次に、上記のようにして調製した本発明の電気泳動粒子と、未処理の電気泳動粒子とについて、以下のようにして分散安定性を比較した。試験管中に被検体である電気泳動粒子を3gと、分散媒(トルエン)50mlと、必要ならば界面活性剤(ポリカルボン酸誘導体)0.6gとを添加し、マグネチックスターラで2時間攪拌した後、直ちに上澄みを1.0ml量り取り、これをオープンで加熱して分散媒を完全に除去した後の重量を測定した。このときの重量を W_0 (g)とした。また、上記の試験管を所定時間静置した後、同様に上澄みを1.0ml量り取り、これをオープンで加熱して分散媒を完全に除去した後の重量を測定した。このときの重量を W_i (g)とした。そして、下記の式により分散安定性 S を算出した。

$$【0027】分散安定性S(\%) = W_i(g) / W_0(g) \times 100$$

このようにして求めた本発明の電気泳動粒子と、未処理の電気泳動粒子の分散安定性 S の測定結果を図2に示した。

【0028】図2から明らかなように、未処理の電気泳動粒子に比べて、ポリマー(ポリシロキサン)のグラフト鎖が形成された電気泳動粒子は分散媒中での分散安定性が著しく向上した。また、界面活性剤が存在することにより分散安定性はさらに向上することが認められた。

(実験例2) 比較として以下のような表面処理を行って電気泳動粒子(比較試料1)を得た。すなわち、ポリエチレン樹脂75.0774gを加熱溶融した中に二酸化チタン粉末24.9226gをローラミルを用いて均一に分散した後に、冷却硬化させて微粉碎した。

【0029】次に、実験例1において作成した電気泳動粒子(本発明)、電気泳動粒子(比較試料1)および未処理の電気泳動粒子のそれぞれについて、下記の組成の分散系を調製した。

| |
|---------|
| 1 重量部 |
| 3.4 重量部 |
| 0.04重量部 |
| 0.2 重量部 |

示性の優れた電気泳動表示素子であった。また、経時による表示性の低下はみられなかった。

【0031】これに対して、電気泳動粒子(比較試料1)を用いた電気泳動表示素子では、粒子表面が樹脂で覆われているために、電気泳動粒子の沈降は見られないが、粒子が着色することでコントラストが低下し、応答性が悪く、メモリー性に向上が見られなかった。

【0032】また、未処理の電気泳動粒子を用いた電気

泳動表示素子では、泳動泳子の凝集沈降が起き、また電極へ付着した粒子が取れないという結果であった。

【0033】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば電気泳動粒子は表面にポリマーのグラフト鎖が形成されたものであることにより、電気泳動粒子の表面に位置する水酸基がブロックされて電気泳動粒子の親油性が向上し、分散媒中での電気泳動粒子の凝集あるいは電極への付着が防止されるとともに、電気泳動粒子の見掛けの比重が低下して分散媒中での電気泳動粒子の沈降が防止される。そして、このような電気泳動粒子を用いた分散系を電極板間に封入した電気泳動表示素子は、表示性に優れ信頼性の高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電気泳動表示素子の構成を示す概略断面図である。

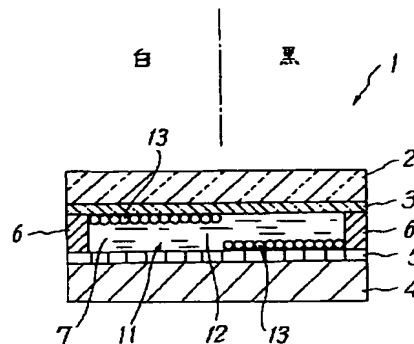
面図である。

【図2】電気泳動粒子の分散安定性Sの測定結果を示す図である。

【符号の説明】

- 1…電気泳動表示素子
- 2…透明基板
- 3…透明電極
- 4…基板
- 5…分割電極
- 6…スペーサ
- 7…密封空間
- 11…分散系
- 12…着色分散媒
- 13…電気泳動粒子

【図1】



【図2】

本発明の電気泳動粒子 { (界面活性剤を添加した系)
▲
未処理の電気泳動粒子 ■

